

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 2805906 C2

⑤ Int. Cl. 4:  
C01F 7/30

②1 Aktenzeichen: P 28 05 906.5-41  
②2 Anmeldetag: 13. 2. 78  
④3 Offenlegungstag: 23. 8. 79  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 14. 8. 86

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:  
Aluminium Pechiney, Lyon, FR  
⑦4 Vertreter:  
Fischer, E., Dr., Rechtsanw., 6000 Frankfurt

⑦2 Erfinder:  
Marchessaux, Philippe, Aix-en-Provence, FR; Reh,  
Lothar, Dr.-Ing. Dr., 6000 Bergen, DE; Plass, Rudolf,  
Dr.-Ing. Dr., 6242 Kronberg, DE; Sood, Raman, Dr.,  
Kingston, Ontario, CA

⑤6 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:  
DE-OS 26 36 854

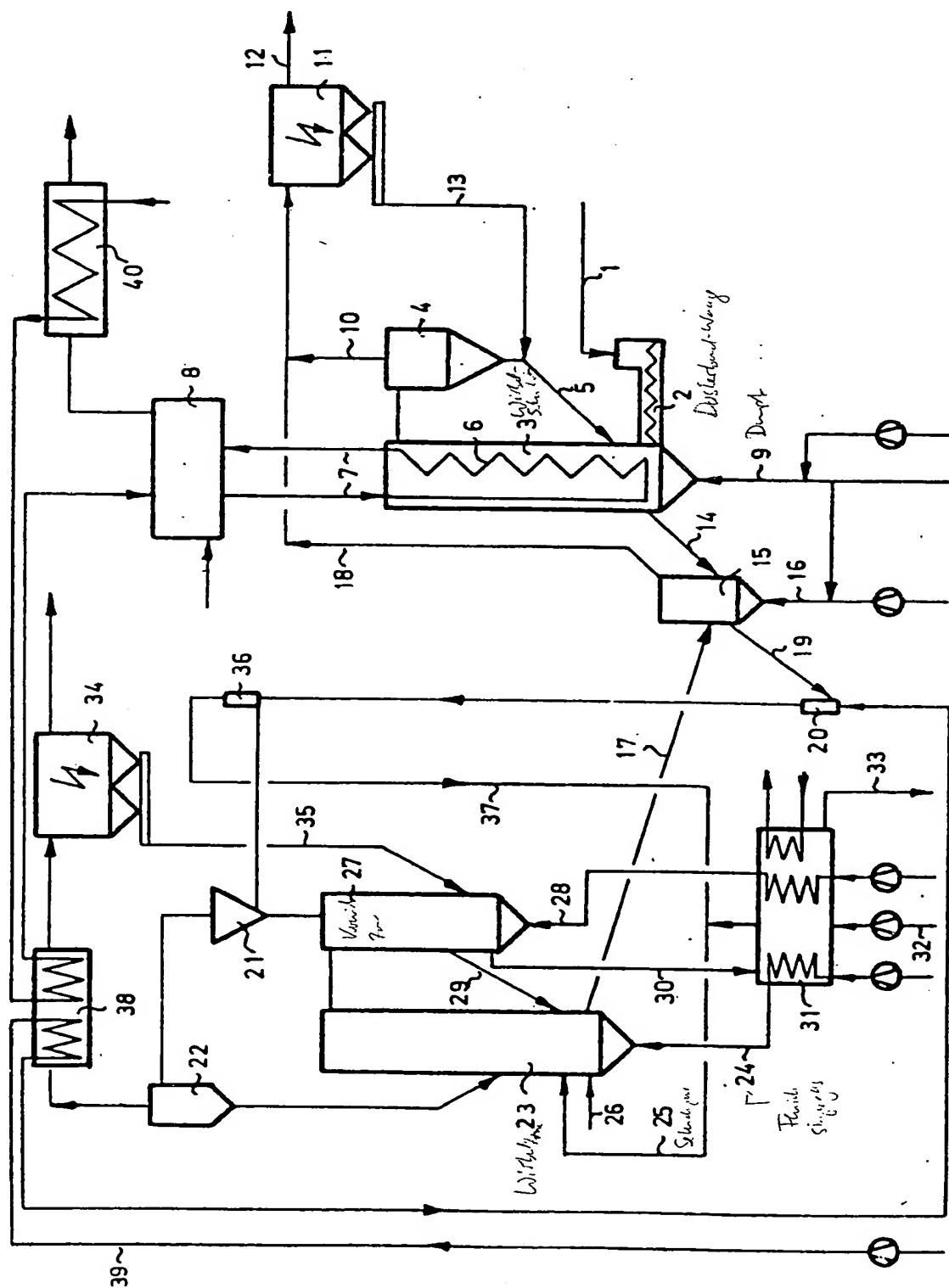
⑤4 Verfahren zur thermischen Spaltung von Aluminiumchloridhydrat

DE 2805906 C2

BEST AVAILABLE COPY

DE 2805906 C2

(2)



## Patentansprüche:

1. Verfahren zur thermischen Spaltung von Aluminiumchloridhydrat mit Kalzination zu Aluminiumoxid in einer stark aufgelockerten Wirbelschicht, die mit einem Gefälle der Feststoffkonzentration von unten nach oben sowie Austrag der Feststoffe zusammen mit den Gasen am oberen Teil des Reaktorschachtes verbunden ist, bei dem aufgegebenes Aluminiumchloridhydrat vor dem Eintrag in die Wirbelzone zwecks mindestens teilweiser Spaltung mit Gasen in Kontakt gebracht und dann der Wirbelzone zugeleitet wird, die mit den Gasen am oberen Teil der Wirbelzone ausgetragenen Feststoffe abgetrennt und in eine mit geringer Gasgeschwindigkeit fluidisierte Verweilzone eingetragen werden, aus der ein Feststoffteilstrom in die Wirbelzone kontrolliert rückgeführt und ein weiterer Teilstrom einer Wirbelkühlung zugeleitet wird, die mit sauerstoffhaltigem Gas als Fluidisierungsgas betrieben wird, mindestens ein Teil des aus der Wirbelkühlung austretenden erhitzten Fluidisierungsgases der Wirbelzone als Sekundärgas oberhalb der Fluidisierungsgaszuführung zugeleitet wird und die Beheizung der Wirbelzone durch Zufuhr von Brennstoff in die Zone zwischen Fluidisierungsgaszuführung und Sekundärgaszuführung erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß man aufgegebenes Aluminiumchloridhydrat in einer mit Gasen betriebenen Wirbelschicht unter Zufuhr von heißem prozeßeigenen Kalzinat spaltet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Spaltung in zwei Wirbelschichtstufen vornimmt, wobei man die erste unter Wärmezufuhr über Heizflächen auf eine Temperatur von 150 bis 300°C und die zweite unter Wärmezufuhr über heißes Kalzinat auf eine höhere, bis 600°C reichende Temperatur einstellt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Spaltung von Aluminiumchloridhydrat mit Kalzination zu Aluminiumoxid in einer stark aufgelockerten Wirbelschicht, die mit einem Gefälle der Feststoffkonzentration von unten nach oben sowie Austrag der Feststoffe zusammen mit den Gasen am oberen Teil des Reaktorschachtes verbunden ist, bei dem aufgegebenes Aluminiumchloridhydrat vor dem Eintrag in die Wirbelzone zwecks mindestens teilweiser Spaltung mit Gasen in Kontakt gebracht und dann der Wirbelzone zugeleitet wird, die mit den Gasen am oberen Teil der Wirbelzone ausgetragenen Feststoffe abgetrennt und in eine mit geringer Gasgeschwindigkeit fluidisierte Verweilzone eingetragen werden, aus der ein Feststoffteilstrom in die Wirbelzone kontrolliert rückgeführt und ein weiterer Teilstrom einer Wirbelkühlung zugeleitet wird, die mit sauerstoffhaltigem Gas als Fluidisierungsgas betrieben wird, mindestens ein Teil des aus der Wirbelkühlung austretenden erhitzten Fluidisierungsgases der Wirbelzone als Sekundärgas oberhalb der Fluidisierungsgaszuführung zugeleitet wird und die Beheizung der Wirbelzone durch Zufuhr von Brennstoff in die Zone zwischen Fluidisierungsgaszuführung und Sekundärgaszuführung erfolgt.

Zur thermischen Spaltung von Aluminiumchloridhy-

drat ist neben Verfahren in der »klassischen« Wirbelschicht, also mit einem Verteilungszustand, bei dem eine dichte Phase durch einen deutlichen Dichtesprung von dem darüber befindlichen Gas- oder Staubraum getrennt ist (DE-OS 16 67 195, DE-OS 22 61 083), auch ein solches bekannt, das sich einer zirkulierenden Wirbelschicht bedient (DE-OS 17 67 628). Hierbei liegen Verteilungszustände ohne definierte obere Grenzschicht vor, die erhalten werden, indem eine wesentlich höhere Gasgeschwindigkeit eingestellt wird als zur Aufrechterhaltung einer klassischen Wirbelschicht zulässig ist, und bei der der Feststoff vom Gas schnell aus dem Reaktor ausgetragen würde, wenn nicht ständig neues Material nachgespeist wird. Die Feststoffkonzentration ist niedriger als im Bett, aber erheblich höher als im Staubraum einer klassischen Wirbelschicht. Ein Dichtesprung zwischen dichter Phase und darüber befindlichem Staubraum ist nicht vorhanden, jedoch nimmt innerhalb des Reaktors die Feststoffkonzentration von unten nach oben kontinuierlich ab.

Mit dem Verfahren der DE-OS 17 67 628 gelingt insbesondere eine weitestgehende Ausnutzung der Abwärme von Abgas und ausgetragenen Feststoff, so daß eine maximale Brennstoffausnutzung, d. h. optimale Wärmeverbrauchsanzahl, erreichbar ist. Die Verbrennung in zwei Stufen, nämlich zunächst nur mit Fluidisierungsgas unterstöchiometrisch im Bereich hoher Dispersionsdichte, dann in Gegenwart von Sekundärgas stöchiometrisch bzw. geringfügig überstöchiometrisch schließt Überhitzungen einzelner Bereiche des Wirbelbettes aus. Hohe Temperaturkonstanz und genaue Temperatursteuerung sind möglich.

Trotz dieser großen Vorteile weist dieses bekannte Verfahren bei seiner Anwendung auf die Spaltung von Aluminiumchloridhydrat einen Nachteil auf, wenn aus reaktionstechnischen Gründen, z. B. wegen Phasenumwandlungen oder Erzielung hoher Produktreinheit, hohe Mindestverweilzeiten des gebildeten Aluminiumoxids im Reaktorsystem erforderlich sind. Zwar ist auch bei dem bekannten Verfahren eine hohe Mindestverweilzeit durch Vergrößerung der Ofenhöhe erreichbar, jedoch steigt hierbei der Druckverlust im Wirbelschichtreaktor und damit der Energiebedarf an.

Gemäß einem weiteren bekannten Verfahren wird dieser Nachteil vermieden, indem die vom Gas abgetrennten Feststoffe in einem mit geringer Gasgeschwindigkeit fluidisierten Verweilzeitreaktor eingetragen werden, ein Feststoffteilstrom zur Einstellung einer bestimmten Suspensionsdichte in den Wirbelschichtofen kontrolliert rückgeführt und ein weiterer Teilstrom nach hinreichend langer Verweilzeit dem Wirbelkühler zugeleitet wird (DE-OS 25 24 541). Die Durchführung des Verfahrens erfolgt mithin in einem im wesentlichen aus einem Wirbelschichtreaktor und einem Verweilzeitreaktor bestehenden, das Kernstück des Verfahrens bildenden System, indem die einzelnen Phasen der Gesamtreaktion entsprechend den reaktionstechnischen Erfordernissen den beiden Reaktoren zugeordnet werden. Bei dem Spaltprozeß den Hauptanteil des Wärmebedarfs verbrauchende Schritt der Aufheizung der Teilchen erfolgt im Wirbelschichtreaktor. Das Erreichen der endgültigen Produktqualität, das gegenüber der Spaltreaktion eine vergleichsweise längere Reaktionszeit z. B. aufgrund von Phasenumwandlungen oder Diffusionsprozessen, erfordert und nur noch einer geringen Wärmezufuhr bedarf, geschieht dann im Verweilzeitreaktor.

Ein Nachteil des zuletzt genannten Verfahrens ist,

daß infolge des vorgegebenen Energiebedarfs und damit des Bedarfs an Brennstoff und zur Verbrennung erforderlichen sauerstoffhaltigen Gase ein Abgas anfällt, dessen Chlorwasserstoffkonzentration bei hohen Gasvolumina vergleichsweise gering ist und daher apparativ aufwendige Absorptionsanlagen und große Kühlmittelmengen für die Abführung der Wärme aus dem Abgas erforderlich macht.

Bei dem aus der DE-OS 17 67 628 bekannten Verfahren kommt zum vorgenannten Nachteil hinzu, daß bei der Kalzination zu Aluminiumoxid wegen der hohen erforderlichen Verweilzeit ein beträchtlicher Energieaufwand durch häufige Rezirkulation der Feststoffe in Kauf genommen werden muß.

Aus der DE-OS 26 36 854 ist es bekannt, Aluminiumchloridhydrat mit Kalzination zu Aluminiumoxid derart umzusetzen, daß in einer ersten Stufe Aluminiumchloridhydrat im Wirbelzustand durch indirekte Beheizung zum überwiegenden Teil von Chlorwasserstoff befreit und das Spaltprodukt in einer aus Wirbelschichtreaktor und Verweilzeitreaktor bestehenden Kalzinierstufe kalziniert wird. Bei dieser Arbeitsweise sind nur vergleichsweise geringe Spalttemperaturen einstellbar, so daß ein Spaltgrad von maximal 90% erreichbar ist und demzufolge die erwünschte möglichst hohe Chlorwasserstoffkonzentration im Abgas nicht vorliegt. Auch weist zwangsweise das Abgas der Kalzinierstufe eine relativ hohe Chlorwasserstoffkonzentration auf, die aufwendige Absorptionseinrichtungen erforderlich macht.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere die vorgenannten Nachteile vermeidet und bei hoher Qualität des erzeugten Aluminiumoxids ein Abgas mit vergleichsweise hohem Chlorwasserstoffgehalt entstehen läßt.

Diese Aufgabe wird durch das im Patentanspruch 1 angegebene Verfahren gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in der Weise geführt werden, daß die zur Spaltung erforderliche Wärmeenergie praktisch ausschließlich durch heißes Kalzinat gedeckt wird. Es ist jedoch auch möglich, die Spaltung in zwei Stufen vorzunehmen, wobei dann zweckmäßigerweise in der ersten Stufe die Wärmezufuhr über beheizte Flächen und in der zweiten Stufe durch Zufuhr von Kalzinat erfolgt.

Der Vorzug der zuletzt genannten Ausführungsform besteht insbesondere darin, daß ein wesentlicher Anteil der Spalt- und Verdampfungsenergie mittels flüssiger zur Beheizung der heißen Flächen dienender Wärmeträger eingebracht wird und die rezirkulierte Kalzinatmenge geringer gehalten werden kann. Gegenüber der alleinigen Verwendung von heißen Flächen zur Zufuhr der erforderlichen Wärme besteht der Vorzug der zweistufigen Arbeitsweise insbesondere darin, daß höhere Temperaturen in der Spaltstufe möglich sind als es bei Verwendung heißer Flächen üblicherweise möglich ist.

Die für den Spaltprozeß erforderliche Kalzinatmenge ergibt sich einerseits aus der mit der Masseneinheit zur Verfügung gestellten Wärmeenergie und andererseits aus dem Energiebedarf, der sich aus Spalt- und Verdampfungsenergie sowie Erhöhung der fühlbaren Wärme zusammensetzt und in einfacher Weise errechenbar ist. Bei der zweistufigen Spaltung wird selbstverständlich die über die Heizflächen eingebrachte Wärmeenergie in Abzug gebracht.

In beiden Ausführungsformen, also bei ein- oder zweistufiger Spaltung, kann der Wirbelzustand, bei dem Chlorwasserstoff abgespalten wird, dem einer klassischen Wirbelschicht, vorzugsweise mit einer mittleren

Suspensionsdichte von 300 bis 600 kg/m<sup>3</sup> und einer Wirbelgasgeschwindigkeit von kleiner 0,8 m/sec, oder aber einer zirkulierenden Wirbelschicht, vorzugsweise mit einer mittleren Suspensionsdichte von 40 bis 250 kg/m<sup>3</sup> und einer Wirbelgasgeschwindigkeit von 1,5 bis 5 m/sec, entsprechen.

Im Hinblick auf die zweistufige Spaltung mit Wärmezufuhr über Heizflächen liegt ein Vorzug der Verwendung einer klassischen Wirbelschicht in den hohen Wärmeübergangszahlen, bedingt durch die hohe Suspensionsdichte. Ein Nachteil ist, daß infolge der geringen Wirbelintensität Verbackungserscheinungen auftreten können, die zur lokalen Defluidisierung führen. Bei Verwendung einer zirkulierenden Wirbelschicht werden Verbackungserscheinungen mit Sicherheit vermieden. Außerdem wird der Nachteil der kleineren Wärmeübergangszahlen durch die Möglichkeit einer hohen Zirkulationsrate weitgehend ausgeglichen.

Die vorgenannte Wirbelgasgeschwindigkeit bezieht sich auf die effektive Geschwindigkeit des Gases, das bei der indirekten Spaltung anfällt. Es besteht im wesentlichen aus einer Mischung des verwendeten Fluidisierungsgases, das in bevorzugter Ausgestaltung aus Wasserdampf besteht, des aus eingebrachter Feuchtigkeit und Kristallwasser gebildeten Dampfes und des Chlorwasserstoffes, der durch chemische Reaktion des Aluminiumchlorids sowie Verdampfen von physikalisch anhaftendem Chlorwasserstoff entsteht. Die Gasgeschwindigkeit gilt für den wirbelgutfreien Spaltreaktor.

Zum Betrieb des oder der Wirbelbettes(n) können gegebenenfalls vorgeheizte Fremdgase in geringen Mengen, vorzugsweise Wasserdampf, verwendet werden.

Sofern eine zweistufige Spaltung vorgesehen ist, geschieht die indirekte Beheizung in der ersten Spaltstufe zweckmäßigerweise durch in den Reaktor eingehängte Heizflächen, die mit flüssigen Wärmeträgern, wie Salzschnmelzen oder Ölen, beaufschlagt werden. Die Aufheizung der Wärmeträger kann mit herkömmlichen Brennern erfolgen. Zur Aufheizung der Wärmeträger kann aber auch der Wärmeinhalt des erzeugten Kalzinats ausgenutzt werden. Für die Wärmeübertragung sind Rohrbündel besonders vorteilhaft. Bei Verwendung einer klassischen Wirbelschicht empfiehlt sich ein Einbau der Rohrbündel derart, daß ein horizontaler Verlauf der Rohre, bei Verwendung einer zirkulierenden Wirbelschicht aus Gründen einer reduzierten Erosion ein vertikaler Verlauf der Rohre resultiert. Zufuhr von Wärmeträger, Fluidisierungsgas sowie Aluminiumchloridhydrat sind dabei derart abzustimmen, daß — gemäß bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung — die Temperatur des Wirbelgutbettes in der ersten Stufe zwischen 150 und 300°C liegt.

In der zweiten mit Kalzinat eintrag arbeitenden Spaltstufe sollten höhere Spalttemperaturen, etwa bis 600°C, eingestellt werden, damit die mit dem Feststoff in die Kalzinierstufe eingebrachte Chlorwasserstoffmenge möglichst gering ist.

Bei Anwendung einer einstufigen Spaltung, die lediglich mit Kalzinat eintrag arbeitet, sollten Temperaturen im Bereich von 200 bis 450°C eingestellt werden.

Unabhängig von der gewählten Ausführung in der Spaltstufe werden Verweilzeit und Temperatur des Wirbelgutes zweckmäßigerweise derart gewählt, daß ein Spaltgrad von mindestens 80% erreicht wird.

Aus der Spaltzone wird kontinuierlich ein Strom Wirbelgut abgezogen und in die Kalzinierzone eingetragen. Hier werden die Teilchen, die etwa im Korngrößenbe-

reich von 20 bis 300  $\mu\text{m}$ , bezogen auf die mittlere Korngröße  $d_p$  50, liegen, infolge der im Wirbelschichtreaktor herrschenden hohen Temperaturen sehr rasch aufgeheizt und spalten aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche sehr schnell das restliche Chlorid unter Abgabe von Chlorwasserstoff ab. Dies ist im wesentlichen bereits nach dem ersten Verlassen der Wirbelzone und vor dem Eintrag in die Verweilzone geschehen. Die schnelle Aufheizung ist die Folge einer durch den in der Wirbelzone herrschenden Wirbelzustand gegebenen intensiven Wärmezufuhr, wobei in Anbetracht der weichen, weil zweistufigen, insgesamt nahstöchiometrischen Verbrennung gleichzeitig das Produkt geschont wird. Die bei der Kalzination des Aluminiumoxids auftretenden Phasenumwandlungen, die vergleichsweise wenig Energie, jedoch hohe Verweilzeiten erfordern, erfolgen dann wirtschaftlich sowie produkt- und apparateschonend in der Verweilzone. Die Verweilzone kann mit Wasserdampf und/oder Luft fluidisiert werden.

Von der Verweilzone wird gerade so viel Feststoff zurückgeführt, als zur Einstellung der Suspensionsdichte in der Wirbelzone und als gegebenenfalls zur Vermeidung nennenswerter Temperaturunterschiede im Gesamtsystem Wirbelzone/Verweilzone notwendig sind.

Zweckmäßig werden die Betriebsbedingungen in der Wirbelzone und die Rückführung von Feststoff aus der Verweilzone unter Berücksichtigung des neu zugeführten Materials derart gewählt, daß in der Zone zwischen Gasverteiler und Sekundärgasleitung eine mittlere Suspensionsdichte von 20 bis 300  $\text{kg/m}^3$  und in der Zone oberhalb der Sekundärgasleitung eine solche von 1 bis 20  $\text{kg/m}^3$  resultiert.

Bei den vorgenannten Bedingungen herrscht in der Wirbelzone ein Druckverlust von 250 bis 900 mm WS.

Bei Definition dieser Betriebsbedingungen für die Wirbelzone über die Kennzahlen von Froude und Archimedes ergeben sich die Bereiche:

$$0,1 < 3/4 \cdot Fr^2 \cdot \frac{\rho_g}{\rho_k - \rho_g} < 10$$

bzw.

$$0,1 < Ar < 100$$

wobei

$$Ar = \frac{d_k^3 \cdot g (\rho_k - \rho_g)}{\rho_g \cdot \nu^2}$$

ist.

Es bedeuten:

$Fr$  die Froudezahl,

$Ar$  die Archimedeszahl,

$\rho_g$  die Dichte des Gases in  $\text{kg/m}^3$ ,

$g$  die Gravitationskonstante in  $\text{m/sec}^2$ ,

$\rho_k$  die Dichte des Feststoffteilchens in  $\text{kg/m}^3$ ,

$d_k$  den Durchmesser des kugelförmigen Teilchens in m,

$\nu$  die kinematische Zähigkeit in  $\text{m}^2/\text{sec}$ .

Die Suspensionsdichte in der Verweilzone ist demgegenüber aufgrund der geringen Fluidisierungsgasgeschwindigkeit, die im wesentlichen lediglich eine Durchmischung des Feststoffes bewirken soll, erheblich höher. Um den vollen Nutzen des Verweilzeitreaktors auszuschöpfen, sollte die Suspensionsdichte größer als

500  $\text{kg/m}^3$  sein.

In der Definition bezüglich Froude und Archimedes ergeben sich

der gleiche Archimedeszahlbereich wie in der Wirbelzone und

eine Froudezahl entsprechend

$$3/4 \cdot Fr^2 \cdot \frac{\rho_g}{\rho_k - \rho_g} < 5 \cdot 10^{-3}$$

Die Abmessung von Wirbelzone und Verweilzone relativ zueinander werden im wesentlichen von der zur Erzeugung einer bestimmten Produktqualität erforderlichen mittleren Gesamtverweilzeit bestimmt. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, die mittlere Verweilzeit der Feststoffe in der Wirbelzone auf 10 bis 30 Minuten und in der Verweilzone auf das Zwei- bis Zwanzigfache einzustellen.

Bei der Definition der mittleren Verweilzeit in der Wirbelzone geht die aus der Verweilzone rückgeführte Feststoffmenge mit ein und ist errechenbar aus der Summe der mittleren Suspensionsdichten in beiden Zonen, bezogen auf die stündliche Produktmenge. Die Wahl der Fluidisierungs- und Sekundärgasmengen, insbesondere aber die Aufteilung beider Gasströme und die Höhe der Sekundärgaszuführung, geben zusätzliche Regelungsmöglichkeiten an die Hand.

Das Sekundärgas wird zweckmäßig in einer Höhe zugeführt, die bei 10 bis 30% der Gesamthöhe der Wirbelzone liegt. Das Mengenverhältnis von der Wirbelzone zugeführtem Sekundärgas zu Fluidisierungsgas sollte dabei auf 10 : 1 bis 1 : 2 eingestellt werden.

Sofern zur Einstellung der erforderlichen Suspensionsdichte in der Wirbelzone eine nur geringe Rückführung von Feststoff aus der Verweilzone notwendig, jedoch eine vergleichsweise lange Gesamtverweilzeit erwünscht ist, ist es zweckmäßig, in der Verweilzone durch direkte Brennstoffzugabe zuzuheizen. Im Hinblick auf die Temperatur im System dient dann die Zirkulation nicht der vollständigen Deckung, z. B. der Abstrahlungsverluste der Verweilzone, sondern lediglich der Feinregulierung.

Nach hinreichend langer Verweilzeit wird ein Feststoffteilstrom einer Wirbelkühlung, die zweckmäßigerweise in mehreren nacheinander durchfließbaren Kühlkammern durchgeführt wird, zugeleitet. Die zur Aufrechterhaltung des Betriebszustandes verwendeten sauerstoffhaltigen Fluidisierungsgase werden mindestens teilweise der Wirbelzone als Sekundärgas zugeleitet. Der Wirbelkühler kann zusätzlich mit in die Kammern eintauchenden Kühlregistern ausgestattet sein, in denen beispielsweise Fluidisierungsgas für die Wirbelzone und gegebenenfalls für die Verweilzone aufgeheizt wird.

Die den Zonen zugeführten Gasmengen werden zweckmäßigerweise derart gewählt, daß in der Kalzinerzone eine Wirbelgasgeschwindigkeit von 3 bis 15  $\text{m/sec}$ , vorzugsweise 4 bis 10  $\text{m/sec}$ , und in der Verweilzone eine Wirbelgasgeschwindigkeit von 0,1 bis 0,3  $\text{m/sec}$ , jeweils auf den leeren Reaktor bezogen, herrscht.

Die Arbeitstemperaturen in der Wirbelzone und in der Verweilzone sind in weiten Grenzen beliebig und richten sich im wesentlichen nach der angestrebten Produktqualität. Sie können in einem Bereich von 650 bis 1050°C liegen.

Als Fluidisierungs- und Sekundärgas, das in jedem Fall Sauerstoff enthält, kann Luft eingesetzt werden. Im Hinblick auf geringe Abgasmengen kann es vorteilhaft sein, als Fluidisierungsgas und/oder als Sekundärgas

sauerstoffreiche Gase, gegebenenfalls mit Sauerstoffgehalten bis 70 Vol.-%, einzusetzen.

Im Verfahren gemäß Fig. 1 erfolgt die Spaltung des Aluminiumchloridhydrats in zwei Stufen. Hierzu wird Aluminiumchloridhydrat über die Aufgabevorrichtung 1 und die Dosierbandwaage 2 dem Wirbelschichtreaktor 3 aufgegeben. Der Wirbelschichtreaktor 3 ist als zirkulierende Wirbelschicht mit Abscheider 4 und Rückführleitung 5 konzipiert. Seine Beheizung erfolgt über Heizflächen 6, die über einen geschlossenen Wärmeträgerkreislauf 7 mit der Aufheizvorrichtung 8 verbunden sind. Als Fluidisierungsgas dient über Leitung 9 zugeführter Dampf. Das Abgas des Wirbelschichtreaktors 3 gelangt über Leitung 10 in ein Elektrofilter 11 und schließlich in die Abgasleitung 12, die in die Anlage zur Absorption des Chlorwasserstoffes führt. Im Elektrofilter 11 abgeschiedener Staub wird über Leitung 13 in den Wirbelschichtreaktor 3 zurückgeführt. Aus der zirkulierenden Wirbelschicht 3 wird ein Teilstrom teilweise gespaltenen Aluminiumchlorids über Leitung 14 dem zweiten Spaltreaktor 15, der als klassische Wirbelschicht betrieben wird, zugeleitet. Er wird mit über Leitung 16 zugeführtem Dampf und über Leitung 17 zugeführtem Kalzinat gespeist. Das Abgas gelangt über Leitung 18 in das Elektrofilter 11.

Der Austrag des Produktes aus dem zweiten Spaltreaktor 15 geschieht über Leitung 19 in eine pneumatische Fördereinrichtung 20, die es in einen Abscheider 36 einträgt. Der pneumatisch geförderte Feststoff wird dann dem Venturiwirbler 21 zugeleitet, der Gasstrom über Leitung 37 abgeführt. Im Venturiwirbler 21 wird das mindestens teilweise gespalte Aluminiumchlorid vom aus der Wirbel-/Verweilzone stammenden Gasstrom erfaßt, im Abscheider 22 vom Gas getrennt und der Wirbelzone 23 zugeleitet. Der Betrieb der Wirbelzone 23 erfolgt mit über Leitung 24 herangeführtem Fluidisierungsgas und mit über Leitung 25 zugeführtem Sekundärgas. Brennstoff, der insbesondere aus Heizöl oder Heizgas besteht, wird über Lanzen 26 aufgegeben.

Der durch die herrschenden Betriebsbedingungen aus der Wirbelzone 23 ausgetragene Feststoff wird im oberen Bereich der Verweilzone 27 vom Gas getrennt und gelangt in den unteren, durch die Zuführung von Gas über Leitung 28 schwach fluidisierten Bereich. Die kontrollierte Rückführung von Feststoff in die Wirbelzone 23 geschieht über Leitung 29, die Rückführung von Kalzinat in den zweiten Spaltreaktor 15 über Leitung 17 und die Entnahme von fertigkalzinierem Aluminiumoxid über Austragsleitung 30. Dieser Teilstrom wird dem Wirbelschichtkühler 31 aufgegeben, der mit über Leitung 32 zugeführtem sauerstoffhaltigem Gas fluidisiert wird. Das den Wirbelschichtkühler 31 über Leitung 25 verlassende Gas wird als Sekundärgas in die Wirbelzone 23 eingeleitet. Gekühltes Aluminiumoxid wird schließlich über Leitung 33 ausgetragen.

Das Abgas des Abscheiders 22 durchläuft einen Wärmeaustauscher 38, in dessen erster Stufe über Leitung 39 herangeführte Luft für die pneumatische Förderung und in dessen zweiter Stufe Verbrennungsluft für die Brenner der Aufheizvorrichtung 8 aufgeheizt wird. Nach Durchgang durch den Wärmeaustauscher 38 wird das Gas im Elektrofilter 34 von Staub befreit. Der im Elektrofilter 34 anfallende Staub gelangt über Leitung 35 in die Verweilzone 27 zurück.

Die der Wirbel-/Verweilzone 23 bzw. 27 über Leitungen 25 bzw. 28 zugeführten Gasströme werden zuvor im Wirbelschichtkühler 31 unter Abkühlung von heißem Kalzinat aufgeheizt. Leitung 25 nimmt zudem noch das

aus dem Abscheider 36 stammende und über Leitung 37 abgeführte Gas auf.

Der Aufheizvorrichtung 8 ist schließlich gaseitig ein weiterer Wärmeaustauscher 40 nachgeschaltet, in den Abgaswärme an frisch zugeführte, für die Brenner der Aufheizvorrichtung 8 bestimmte Luft übertragen wird.

Gemäß Fig. 2 erfolgt die Spaltung des Aluminiumchloridhydrats in einer Spaltstufe, die als zirkulierende Wirbelschicht mit Wirbelschichtreaktor 3, Abscheider 4, gaseitig nachgeschaltetem Venturiwirbler 41 und Abscheider 42 betrieben wird. Das Aluminiumchloridhydrat wird über Aufgabevorrichtungen 1 und Dosierbandwaagen 2 zum Teil dem Wirbelschichtreaktor 3, zum Teil — zwecks Abgaskühlung — dem Venturiwirbler 41 aufgegeben. Über den Abscheider 42 und Leitungen 13 und 5 gelangt dann auch dieser Teilstrom in den Wirbelschichtreaktor 3. Die Wärmezufuhr erfolgt durch über Leitung 17 rückgeführtes heißes Kalzinat. Als Fluidisierungsgas dient dem Wirbelschichtreaktor 3 über Leitung 9 zugeführter Dampf. Sein Abgas wird über Leitung 10, Venturiwirbler 41 und Abscheider 42 in ein Elektrofilter 11 geführt, dort von Staub, der über Leitung 13 in den Wirbelschichtreaktor 3 zurückgeführt wird, befreit und der Absorptionsanlage für Chlorwasserstoff zugeleitet.

Aus der zirkulierenden Wirbelschicht 3 wird das teilweise gespalte Aluminiumchlorid über Leitung 19 in eine pneumatische Fördereinrichtung 20 geführt, die es in einen Abscheider 36 einträgt.

Der Eintrag in die Wirbelzone 23 und die Betriebsbedingungen hinsichtlich Wirbelzone 23, Verweilzone 27 und Kühler 31 entsprechen denen gemäß Fig. 1.

Da das Verfahren gemäß Fig. 2 die Spaltung lediglich mit rückgeführtem Kalzinat vorsieht, sind Heizflächen und Aufheizvorrichtung 8 entbehrlich. Statt dessen wird ein zusätzlicher Frischluftstrom, der über Leitung 43 zugeführt wird und der Wirbelzone 23 als zusätzliche Sekundärluft dient, im Wärmeaustauscher 38 aufgeheizt.

#### Beispiel 1

Unter Bezugnahme auf Fig. 1 wurden über Aufgabevorrichtung 1 und Dosierbandwaage 2 stündlich 54 t  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit einer Oberflächenfeuchte von ca. 15% und einem mittleren Korndurchmesser  $\text{dp}_{50}$  von 150  $\mu\text{m}$  in den Wirbelschichtreaktor 3 eingetragen. Sein Innendurchmesser war 3,0 m, seine Höhe 18 m.

Der Wirbelschichtreaktor 3 wurde mit 3000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Dampf von 180°C, der über Leitung 9 herangeführt wurde, betrieben. Die Heizung des Wirbelschichtreaktors 3 erfolgte mit einer Schmelze eines Alkalichloridgemisches, die über den Kreislauf 7 mit 460°C eingeführt und mit 420°C ausgetragen wurde.

Die Wiederaufheizung der Schmelze geschah in der Aufheizvorrichtung 8 durch Verbrennung von 2580 kg/h schwerem Heizöl mit einem Heizwert von  $H_u = 39\,800 \text{ kJ/kg}$ .

Im Wirbelschichtreaktor 3 stellte sich eine Temperatur von 200°C ein. Die Wirbelgasgeschwindigkeit betrug 2,0 m/sec. Infolge der großen Gasgeschwindigkeit wurde ein hoher Anteil der Feststoffe mit dem Gas zusammen am oberen Teil des Wirbelschichtreaktors 3 ausgetragen. Nach Abscheidung im nachgeschalteten Abscheider 4 gelangte der Feststoff über Leitung 5 in den Wirbelschichtreaktor 3 zurück. Infolge der Feststoffrückführung in den Wirbelschichtreaktor 3 und der dort gewählten Betriebsbedingungen stellte sich im

Wirbelschichtreaktor 3 eine mittlere Suspensionsdichte von etwa  $150 \text{ kg/m}^3$  und ein Druckverlust von 2700 mm Wassersäule ein. Die mittlere Verweilzeit lag bei 1,7 Stunden. Aufgrund der vorgenannten Bedingungen wurden etwa 80% des Aluminiumchlorids gespalten.

Über Leitung 14 wurden 22,4 t/h Feststoff in den Spaltreaktor 15 überführt. Er besaß einen inneren Durchmesser von 4,6 m. Die Höhe der Wirbelschicht betrug 5,0 m. Vermittels Leitung 16 wurden  $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Dampf von  $180^\circ\text{C}$  eingetragen. Infolge Rückführung von Kalzinat über Leitung 17 in einer Menge von 46 t/h mit einer Temperatur von  $950^\circ\text{C}$  stellte sich im Spaltreaktor 15 eine Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  ein. Die Wirbelgasgeschwindigkeit betrug  $0,5 \text{ m/sec}$ . Die mittlere Suspensionsdichte betrug  $400 \text{ kg/m}^3$ , die mittlere Verweilzeit 35 min.  $12\,050 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Abgas mit  $500^\circ\text{C}$  wurden über Leitung 18 abgeführt und mit dem über Leitung 10 ausgetragenen  $200^\circ\text{C}$  heißen Abgas von  $30\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  vereinigt dem Elektrofilter 11 zur Entstaubung zugeführt. Die Chlorwasserstoffkonzentration betrug 34,6%, die Gastemperatur  $290^\circ\text{C}$ .

Aus dem Spaltreaktor 15 wurden 58 t/h Feststoff entnommen. Bezogen auf das frisch aufgegebene Aluminiumchloridhydrat, betrug der erzielte Spaltgrad 99,6%. Der Feststoff wurde unter Verwendung von  $2900 \text{ Nm}^3/\text{h}$  im Wärmeaustauscher 38 auf  $500^\circ\text{C}$  vorgewärmter Luft mittels Vorrichtung 20 pneumatisch in den Abscheider 36 eingetragen. Der Feststoff gelangte in den Venturiwirbler 21, wurde vom Abgas der Wirbel-/Verweilzone 23 und 27, das in Mengen von  $17\,023 \text{ Nm}^3/\text{h}$  anfiel, erfaßt und in den Abscheider 22 eingetragen. Das Abgas, das vor dem Austritt aus Wirbel-/Verweilzone 23 und 27 eine Temperatur von  $950^\circ\text{C}$  besaß, wurde insbesondere durch Kontakt mit den Feststoffen auf  $700^\circ\text{C}$  abgekühlt und dem Wärmeaustauscher 38 zugeleitet.

In der Wirbelzone 23 und der Verweilzone 27 erfolgte die restliche Spaltung des Aluminiumchlorids mit Kalzination zu Aluminiumoxid. Es betrugen in der Wirbelzone 23 die lichte Höhe des Reaktors 14 m und der Innendurchmesser 2,2 m, in der Verweilzone 27 im zylindrischen unteren Teil der Innendurchmesser 3,5 m und die Höhe 3,4 m, bezogen auf das Wirbelbett.

Zur Fluidisierung der Wirbelzone 23 diente über Leitung 24 und den Gasverteiler herangeführte Luft in Mengen von  $4225 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , die im Wirbelschichtkühler 31 durch indirekten Wärmeaustausch auf  $550^\circ\text{C}$  vorgewärmt worden war.  $8500 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Luft, hiervon  $2900 \text{ Nm}^3$  mit  $500^\circ\text{C}$  über Leitung 37 und  $5600 \text{ Nm}^3$  mit  $600^\circ\text{C}$  aus dem Wirbelschichtkühler 31 herangeführt, wurden der Wirbelzone 23 über Leitung 25 zugeführt und 2,5 m über dem Gasverteiler als Sekundärgas eingetragen. Das Verhältnis von Fluidisierungsgas zu Sekundärgas betrug mithin 1 : 2,0. Im Bereich zwischen Gasverteiler und Sekundärluftleitung 25 wurden 1160 kg schweres Heizöl ( $H_u = 39\,800 \text{ kJ/kg}$ ) mit Lanzen 26 eingespritzt. Im Bereich zwischen Gasverteiler und Sekundärgasleitung 25 war die Verbrennung unvollständig. Vollständiger Ausbrand erfolgte oberhalb der Zugabe des Sekundärgases mit Leitung 25.

Die aus der Wirbelzone 23 ausgetragenen Feststoffe wurden im oberen Teil der Verweilzone 27 vom Gas getrennt, gelangten in dessen unteren Teil und bildeten dort ein dichtes Wirbelbett.

Die Verweilzone 27 wurde mit  $1100 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Luft, die im Wirbelschichtkühler 31 auf  $500^\circ\text{C}$  vorgeheizt worden war, fluidisiert.

Durch Feststoffzirkulation in der Wirbelzone sowie

durch Feststoffrückführung aus der Verweilzone 27 über Leitung 29 stellte sich im gesamten Zirkulationssystem eine einheitliche Temperatur von  $950^\circ\text{C}$  ein.

Die Aufteilung der Gesamtverweilzeit des Aluminiumoxids von ca. 1,96 h auf Wirbelzone 23 und Verweilzone 27 lag etwa bei 1 : 11 (10 min Wirbelzone 23, 1,8 Std. Verweilzone 27). Der Druckverlust in der Wirbelzone 23 wurde auf etwa 430 mm Wassersäule eingestellt. Die mittlere Suspensionsdichte im Bereich zwischen Gasverteiler und Sekundärgasleitung 25 lag bei  $150 \text{ kg/m}^3$  und die mittlere Suspensionsdichte oberhalb der Sekundärgasleitung 25 bei  $5 \text{ kg/m}^3$ . In der Verweilzone 27 herrschte in dem von Feststoff erfüllten Bereich eine Suspensionsdichte von ca.  $550 \text{ kg/m}^3$ .

Die Produktion in Höhe von 10 t/h Aluminiumoxid wurde aus der Verweilzone 27 über Leitung 30 in den Wirbelschichtkühler 31 eingetragen. Im Wirbelschichtkühler, der mit  $5600 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Luft fluidisiert und in Kühlregistern mit  $4225 \text{ Nm}^3/\text{h}$  bzw. mit  $1100 \text{ Nm}^3/\text{h}$  beaufschlagt worden war, erfolgte unter Zuhilfenahme einer zusätzlichen Wasserkühlung eine Abkühlung des Aluminiumoxids auf eine Temperatur von  $100^\circ\text{C}$ .

Die durch indirekte Erhitzung auf 550 bzw.  $500^\circ\text{C}$  vorgewärmten Luftströme wurden dem vorher geschilderten Verwendungszweck zugeführt.

Das aus dem Elektrofilter 34 austretende Abgas von  $17\,023 \text{ Nm}^3/\text{h}$  besaß eine Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  und einen HCl-Gehalt von 0,25 Vol.-%.

Die zum Betrieb der Aufheizvorrichtung 8 erforderliche Verbrennungsluft in Mengen von  $34\,400 \text{ Nm}^3/\text{h}$  wurde im Wärmeaustauscher 40 auf  $250^\circ\text{C}$  und im Wärmeaustauscher 38 auf  $500^\circ\text{C}$  aufgeheizt.

## Beispiel 2

Unter Bezugnahme auf Fig. 2 wurden über Aufgabevorrichtung 1 und Dosierbandwaage 2 stündlich 54 t  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  mit einer Oberflächenfeuchte von ca. 15% und einem mittleren Korndurchmesser  $dp_{50}$  von  $150 \mu\text{m}$  in den Wirbelschichtreaktor 3 aufgegeben und im Verhältnis 40 : 1 dem Wirbelschichtreaktor 3 und dem Venturiwirbler 41 zugeführt. Der Innendurchmesser des Wirbelschichtreaktors 3 betrug 5,5 m, seine Höhe 18 m.

Der Wirbelschichtreaktor 3 wurde mit  $3000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Dampf von  $180^\circ\text{C}$ , der über Leitung 9 herangeführt wurde, betrieben. Die Beheizung des Wirbelschichtreaktors 3 erfolgte durch Eintrag von 180 t/h Kalzinat von  $950^\circ\text{C}$ , das über Leitung 17 herangeführt wurde.

Im Wirbelschichtreaktor 3 stellte sich eine Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  ein. Die Wirbelgasgeschwindigkeit betrug  $4,6 \text{ m/sec}$ . Infolge der großen Gasgeschwindigkeit wurde ein hoher Anteil der Feststoffe mit dem Gas zusammen am oberen Teil des Wirbelschichtreaktors 3 ausgetragen. Nach Abscheidung im nachgeschalteten Abscheider 4 gelangte der Feststoff über Leitung 5 in den Wirbelschichtreaktor 3 zurück. Infolge der Feststoffrückführung in den Wirbelschichtreaktor 3 und der dort gewählten Betriebsbedingungen stellte sich im Wirbelschichtreaktor 3 eine mittlere Suspensionsdichte von etwa  $100 \text{ kg/m}^3$  und ein Druckverlust von 1800 mm Wassersäule ein. Die mittlere Verweilzeit lag bei 0,5 Stunden. Aufgrund der vorgenannten Bedingungen wurden etwa 98% des Aluminiumchlorids gespalten.

$38\,400 \text{ Nm}^3/\text{h}$  aus dem Abscheider 42 austretendes Abgas wurden dem Elektrofilter 11 zur Entstaubung zugeführt. Die Chlorwasserstoffkonzentration betrug 37%, die Gastemperatur  $250^\circ\text{C}$ .

Aus dem Spaltreaktor 3 wurden 194 t/h Feststoff ent-



nommen und unter Verwendung von 9700 Nm<sup>3</sup>/h im Wärmeaustauscher 38 auf 400°C vorgewärmter Luft mittels Vorrichtung 20 pneumatisch in den Abscheider 36 eingetragen. Der Feststoff gelangte in den Venturirührer 21, wurde vom Abgas der Wirbel-/Verweilzone 23 und 27, das in Mengen von 45 000 Nm<sup>3</sup>/h anfiel, erfaßt und in den Abscheider 22 eingetragen. Das Abgas, das vor dem Austritt aus Wirbel-/Verweilzone 23 und 27 eine Temperatur von 950°C besaß, wurde durch Kontakt mit den Feststoffen auf 640°C abgekühlt und dem Wärmeaustauscher 38 zugeleitet.

In der Wirbelzone 23 und der Verweilzone 27 erfolgte die restliche Spaltung des Aluminiumchlorids mit Kalzination zu Aluminiumoxid. Es betrugen in der Wirbelzone 23 die lichte Höhe des Reaktors 16 m und der Innendurchmesser 3,5 m, in der Verweilzone 27 im zylindrischen unteren Teil der Innendurchmesser 3,5 m und die Höhe 3,4 m, bezogen auf das Wirbelbett.

Zur Fluidisierung der Wirbelzone 23 diente über Leitung 24 und den Gasverteiler herangeführte Luft in Mengen von 5000 Nm<sup>3</sup>/h, die im Wirbelschichtkühler 31 durch indirekten Wärmeaustausch auf 550°C vorgewärmt worden war. 36 230 Nm<sup>3</sup>/h Luft, hiervon 9700 Nm<sup>3</sup>/h mit 400°C über Leitung 37 und 5600 Nm<sup>3</sup>/h mit 600°C aus dem Wirbelschichtkühler 31 und 20 930 Nm<sup>3</sup>/h mit 500°C über Leitung 43 und Wärmeaustauscher 38 herangeführt, wurden der Wirbelzone 23 über Leitung 25 zugeführt und 4,0 m über dem Gasverteiler als Sekundärgas eingetragen. Das Verhältnis von Fluidisierungsgas zu Sekundärgas betrug mithin 1 : 7,2. Im Bereich zwischen Gasverteiler und Sekundärluftleitung 25 wurden 3570 kg schweres Heizöl ( $H_u = 39\,800$  kJ/kg) mit Lanzen 26 eingespritzt. Im Bereich zwischen Gasverteiler und Sekundärgasleitung 25 war die Verbrennung unvollständig. Vollständiger Ausbrand erfolgte oberhalb der Zugabe des Sekundärgases mit Leitung 25.

Die aus der Wirbelzone 23 ausgetragenen Feststoffe wurden im oberen Teil der Verweilzone 27 vom Gas getrennt, gelangten in dessen unteren Teil und bildeten dort ein dichtes Wirbelbett.

Die Verweilzone 27 wurde mit 1100 Nm<sup>3</sup>/h Luft, die im Wirbelschichtkühler 31 auf 400°C vorgeheizt worden war, fluidisiert.

Durch Feststoffzirkulation in der Wirbelzone 23 sowie durch Feststoffrückführung aus der Verweilzone 27 über Leitung 29 stellte sich im gesamten Zirkulationssystem eine einheitliche Temperatur von 950°C ein.

Die Aufteilung der Gesamtverweilzeit des Aluminiumoxids von ca. 2,26 Stunden auf Wirbelzone 23 und Verweilzone 27 lag etwa bei 1 : 3,8 (38 Min. Wirbelzone 23, 1,8 Stunden Verweilzone 27). Der Druckverlust in der Wirbelzone 23 wurde auf etwa 660 mm Wassersäule eingestellt. Die mittlere Suspensionsdichte im Bereich zwischen Gasverteiler und Sekundärgasleitung 25 lag bei 150 kg/m<sup>3</sup> und die mittlere Suspensionsdichte oberhalb der Sekundärgasleitung 25 bei 5 kg/m<sup>3</sup>. In der Verweilzone 27 herrschte in dem von Feststoff erfüllten Bereich eine Suspensionsdichte von ca. 550 kg/m<sup>3</sup>.

Die Produktion in Höhe von 10 t/h Aluminiumoxid wurde aus der Verweilzone 27 über Leitung 30 in den Wirbelschichtkühler 31 eingetragen. Im Wirbelschichtkühler, der mit 5600 Nm<sup>3</sup>/h Luft fluidisiert und in Kühlregistern mit 5000 Nm<sup>3</sup>/h bzw. mit 1100 Nm<sup>3</sup>/h beaufschlagt worden war, erfolgte unter Zuhilfenahme einer zusätzlichen Wasserkühlung eine Abkühlung des Aluminiumoxids auf eine Temperatur von 100°C. Die durch indirekte Erhitzung auf 550 bzw. 400°C vorgewärmten

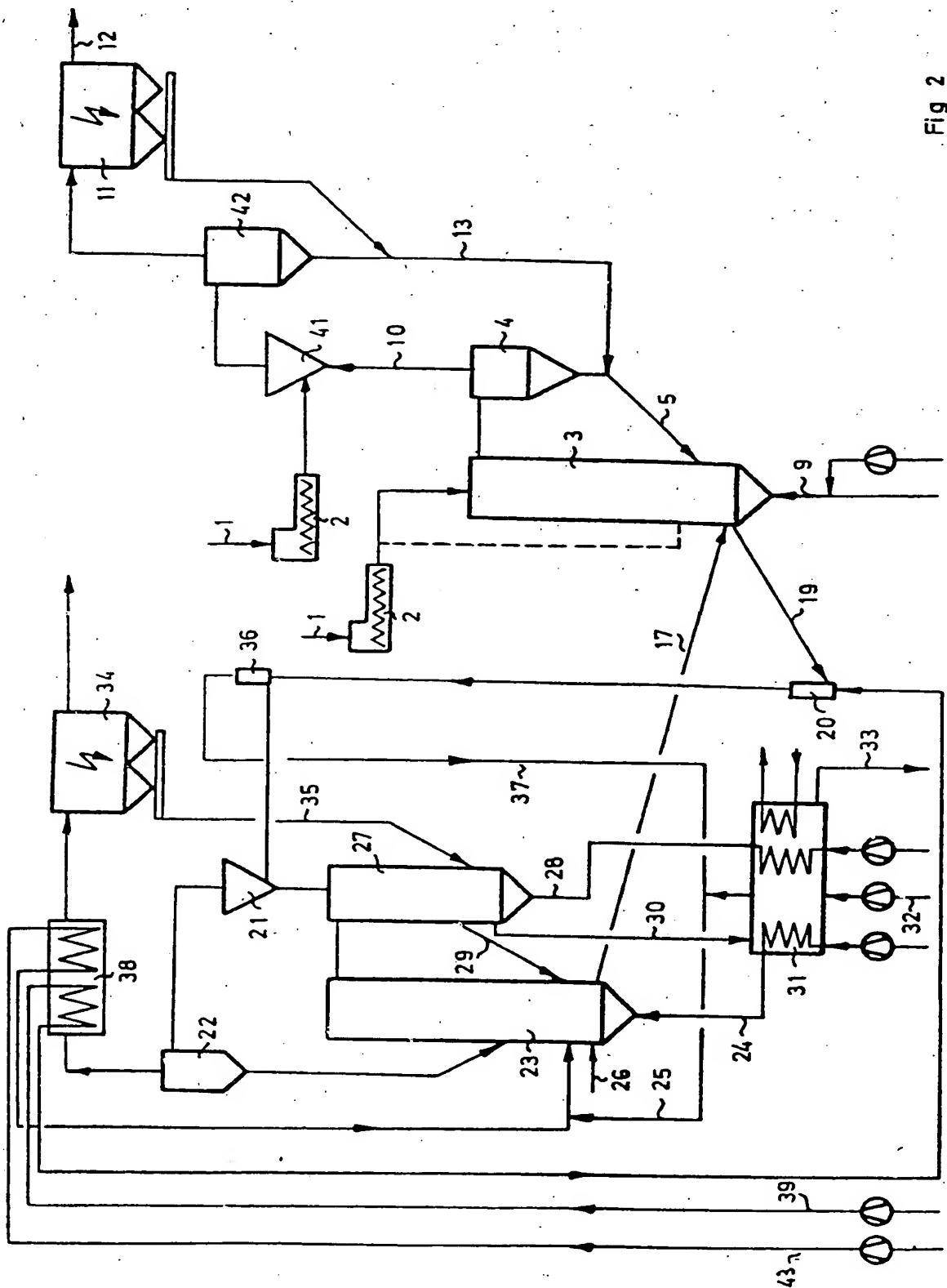
Luftströme wurden dem vorher geschilderten Verwendungszweck zugeführt.

Das aus dem Elektrofilter 34 austretende Abgas von 45 000 Nm<sup>3</sup>/h besaß eine Temperatur von 350°C und einen HCl-Gehalt von 0,5 Vol.-%.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen



Fig 2



**This Page Blank (uspto)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**